

## <報文>含チタン砂鐵鑛の選鑛學的研究(第5報) : 東北産沖積砂鐵の2・3の鑛物學的性質

著者	和田 正美, 眞島 宏, 橋本 敏雄, 小關 精壹
雑誌名	東北大學選鑛製錬研究所彙報 = Bulletin of the Research Institute of Mineral Dressing and Metallurgy, Tohoku University
巻	12
号	1
ページ	7-18
発行年	1956-07-31
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10097/32266">http://hdl.handle.net/10097/32266</a>

# 含チタン砂鐵鑛の選鑛學的研究 (第5報)

## 東北産沖積砂鐵の2・3の鑛物學的性質\*\*

和田正美\* 眞島 宏\* 橋本敏雄\* 小關精壹\*

Ore Dressing Investigations of Titaniferous Iron Placers. (V) A Few Mineralogical Properties of Alluvial Iron Placers from the Tohoku District. By Masayoshi WADA, Hiroshi MAJIMA, Toshio HASHIMOTO, and Seichi KOSEKI.

A few mineralogical properties of the products from the low-intensity magnetic separation of the titaniferous iron placers from Misawa, Sabishiro, Shinchu, Takachiho, Odaka, and Fukura were examined by means of differential thermal analysis, spectral reflectance measurement, X-ray diffraction analysis, and microscopic identification. At the same time, the above-mentioned properties of pure magnetite, specularite, ilmenite, and quartz were investigated, and compared with those of the former samples for reference.

The thermal curves of the magnetic concentrates were similar to one another in shape, but somewhat different from the curve of pure magnetite. The exothermic peak of ilmenite in the magnetic tailings was found at a higher temperature than that of pure ilmenite. The relation between the luminosity and the Fe-content of the products separated magnetically was expressed in a curve which resembles an exponential curve connecting the points corresponding to magnetite and quartz.

It was observed under the microscope that a part of  $\text{TiO}_2$  in the magnetic concentrates was in the form of free particles of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -ilmenite, the larger part of  $\text{TiO}_2$  being in the form of solid solution with magnetite, and that the most part of  $\text{TiO}_2$  in the magnetic tailings existed in the form of free particles of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -ilmenite.

The value of  $\text{TiO}_2/\text{T.Fe}$  of raw ore was an important criterion for the grade and recovery obtainable in the separation of titanium concentrates from magnetic tailings.

In addition to the above experiments, the thermal analysis curve of specularite was precisely determined, and it was found that the thermal curve dropped stepwise at  $360^\circ\text{C}$  and  $550^\circ\text{C}$  in the endothermic direction and suddenly rose at  $675^\circ\text{C}$ , corresponding to the Curie point of specularite, in the exothermic direction with steady rise in temperature.

(Received May 18, 1956)

### 1. 緒 言

著者等はさきに本研究の第4報<sup>1)</sup>に於て東北産沖積砂鐵の選鑛性について研究を行い、原鑛には磁選によつて  $\text{TiO}_2$  が精鑛中に濃縮される型と尾鑛中に濃縮される型とがあり、磁選精鑛はいづれも容易に T.Fe 50% 以上の品位とすることができるが、T.Fe に對する  $\text{TiO}_2$  の比は 0.11~0.32 程度に上ることを明らかにした。然し猶  $\text{TiO}_2$  の存在状態、磁選尾鑛に於ける脈石の分離性等の重要な問題を解明する必要をみとめた。仍つて本報に於ては上記砂鐵及びその磁選産物について 2・3 の鑛物學的性質を調べ、これら諸問題解決の資料とするため示差熱分析、分光反射率測定、X 線廻折、及び顯微鏡觀察等の試験を行つた。

### 2. 實驗裝置及び方法

a) 示差熱分析 試料支持器は直径 30.5mm, 厚さ 16.5mm のニクロム製圓筒,<sup>2)</sup> 加熱爐はカンタル線捲, 測定溫度は  $900^\circ\text{C}$  迄, 溫度上昇速度は  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  とし, 試料はいづれも  $<200\text{mesh}$  に粉碎したものをを用い, 中性體としては片山化學製化學用アルミナを用いた。ガルバノメーターはコイル抵抗  $730\Omega$ , 外部臨界制動抵抗  $9,600\Omega$ , 感度  $1.52 \times 10^{-10}\text{A}$  であるが,  $14,000\Omega$  の外部臨界制動抵抗を挿入し, 超萬能分流器を用い感度を 1/2 に落して使用した。

選鑛製鍊研究所報告 第241號

\* 東北大學選鑛製鍊研究所

\*\* 本報告の一部は日本鑛業會春季學術講演會 (1956, 4) にて發表した。

1) 和田正美, 眞島 宏, 橋本敏雄, 小關精壹: 選研彙, 11 (1955), 201.

2) 須藤俊男: 鑛物學雜誌, 1 (1953), 84.

b) 分光反射率測定<sup>3)</sup> 日立製作所製 EPU-2 型分光光光度計を使用し, 試料は <270 mesh に粉碎し, 105~110°C で 1hr 乾燥後 1 晝夜以上 デシケーター中に放置したものをを用い, 投射光の波長巾は 10m $\mu$  とした.

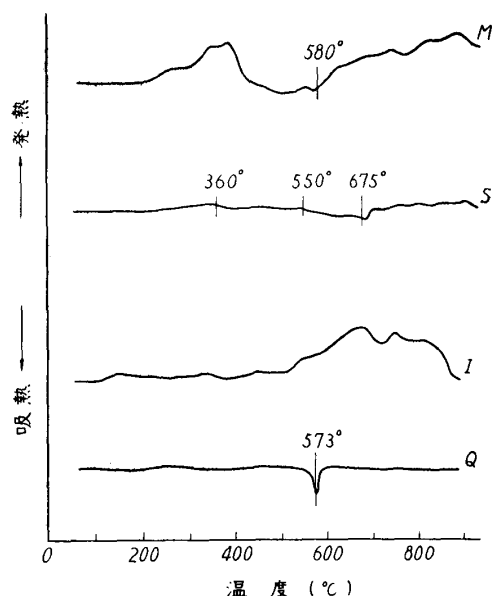
c) X 線廻折測定 North American Philips Co. 製の自動記録式 Geiger counter X-ray diffractometer<sup>4),5)</sup> を使用した. Geiger tube の廻轉速度は 1°(2 $\theta$ )/min, 記録紙の廻轉速度は 1/2 in/min, time constant は 4 sec, 發散スリット及び制限スリットの巾は何れも X 線束の發散角を 1° にする様な巾であり, scale factor  $\times$  multiplier の値は試料によつて異つたが, 多くは磁選精鑛の場合 8 $\times$ 0.6, 尾鑛の場合 16 $\times$ 0.6 であつた. 又使用電壓及び電流は 40kV, 15mA であり, 對陰極には銅を, フィルターにはニッケルを使用した.

d) 顯微鏡觀察<sup>6),7)</sup> 及び磁選試験<sup>1),8)</sup> これらについては既に報告したので省略する.

e) 磁選尾鑛の浮沈分離 比重液としては比重 2.82 の四臭化アセチレン溶液を使用した.

### 3. 試 料

試料は前報<sup>1)</sup> に使用した青森縣上北地區の三澤, 淋代, 福島縣相馬地區の新地, 高千穂, 小高, 山形縣飽海地區の吹浦の 6 鑛山産原鑛並びにこれらを Davis 磁選試験機を用いて 850 Oe で夫々磁選分離した精鑛及び尾鑛であつて, これ等の試験成績, 品位等については既に報告した.



第1圖 參考試料の示差熱曲線

M: magnetite S: specularite

I: ilmenite Q: quartz

猶比較試験に用いた參考試料の内鏡鐵鑛及び石英は前報と同様であるが, 磁鐵鑛は示差熱分析には産地不明の自形結晶を, 他の測定には前報と同様のものをを用い, チタン鐵鑛は X 線廻折測定には前報と同じマレー産を, 示差熱分析及び分光反射率測定には奈良縣高野産を用いた. 後者のチタン鐵鑛品位は T. Fe 32.50, FeO 39.26, TiO<sub>2</sub> 44.42, SiO<sub>2</sub> 3.00 % であつた.

### 4. 示 差 熱 分 析

第1圖は參考試料の磁鐵鑛, 鏡鐵鑛, チタン鐵鑛及び石英の示差熱曲線を示す. 天然の磁鐵鑛については Gheith<sup>9)</sup> は 380~395°C に小さな發熱ピークがあり, 酸化による發熱は 625~650°C の間で始まり, 1,000°C 附近で最高になるが, 1,100°C になつても發熱は終了しないと述べており Schmidt 及び Vermaas<sup>10)</sup> は最初の發熱ピークは 360~375°C に現れ, 大きな發熱は 580°C のキュリー點から始つていと報告して

いる. 然し最初の發熱の原因については Gheith は試料中に存在する極く微細な磁鐵鑛粒子の再結晶によるものであるとし, Schmidt 及び Vermaas は試料粒子の表面酸化によるものであるとしている.

赤鐵鑛については Gheith, Kulp 及び Trites<sup>11)</sup>等は夫々示差熱分析を行い, 共に明瞭なピー

3) 和田正美, 眞島 宏: 日本鑛業會春季學術講演會 (1956, 4) にて發表, 日本鑛業會誌に投稿中.

4) 久野 久: 科學, 24 (1954), 223.

5) 高野幸雄, 飯高洋一: 鑛物學雜誌, 2 (1955), 214.

6) 和田正美: 選研彙, 10 (1954), 217.

7) 和田正美, 眞島 宏, 橋本敏雄, 小關精壹: 選研彙, 11 (1955), 79.

8) 和田正美, 眞島 宏, 橋本敏雄, 菊地浩五郎, 小關精壹: 水曜, 12 (1955), 611.

9) Gheith, M.A.: Am. J. Sci. 250 (1952), 677.

10) Schmidt, E.R. and F.H.S. Vermaas: Am. Mineral. 40 (1955), 422.

11) Kulp, J.L. and A.F. Trites: Am. Mineral. 36 (1951), 23.

クは現れないと報じているが、著者等が鏡鐵鑛について行つた結果では多少異つた曲線が得られた。即ち曲線は始めに 360~400°C の間で吸熱側に傾斜し、400°C から約550°C 迄は略々水平であるが 550~680°C の間で再び急に降下し、赤鐵鑛のキュリー點 675°C を過ぎてから急に或る高さ迄上昇し、以後は略々一定になつてゐる。溫度上昇の過程に於て鏡鐵鑛の化學組成  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  に變化はないはずであるから、これらの原因としては試料の熱容量或は熱傳導度の溫度による變化が考えられる。熱傳導度については詳細な資料を見出すことが出来なかつたが、熱容量  $C_p$  の溫度による變化については International Critical Tables の値を引用し、<sup>12)</sup> 第1表に示した。上記

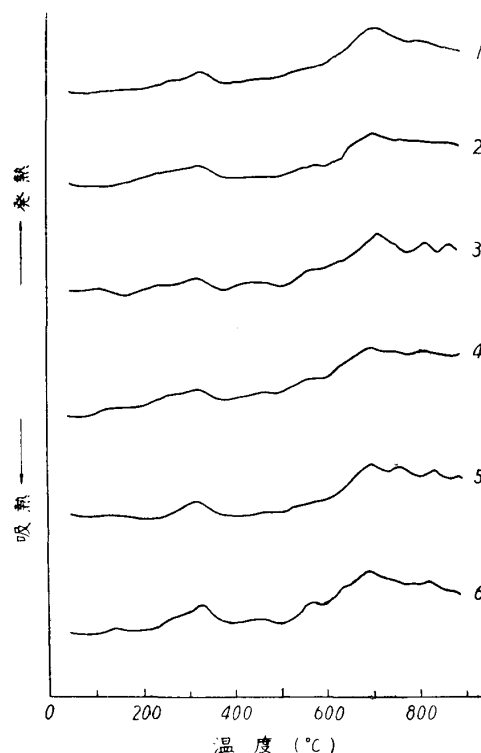
第1表  $\text{Al}_2\text{O}_3$  及び  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  の熱容量<sup>12)</sup>

溫 度 (°C)	0	50	100	200	300	350	360	370	400	500	600	700	800	1,000
$C_p$ (joule/g)														
$\text{Al}_2\text{O}_3$	0.73	0.83	0.89	0.97	—	—	—	—	1.07	—	1.12	—	1.15	1.17
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	0.61 <sub>9</sub>	—	0.76	0.85	0.94	0.98	U*	1.06	1.10	1.23	1.36	1.49	—	—

\* U: 變 態 點

示差熱曲線は中性體として使用した酸化アルミニウムと測定試料間の溫度差を示すものであるため両者間に熱容量の差がある場合は溫度の上昇速度に差を生じ曲線は水平軸より偏倚するはずである。第1表によれば 0°C から 350°C 迄は  $\text{Al}_2\text{O}_3$  と  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  は略々同様な  $C_p$  の増加を示しているが、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  は 350°C と 400°C の間で  $C_p$  が急激に増加し、400~700°C の間ではそれよりは多少増加率は劣るが猶直線的に増加している。一方  $\text{Al}_2\text{O}_3$  では 350°C 以後の  $C_p$  の増加は極めて緩慢である。この  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  の  $C_p$  が 350~400°C 及び 400~700°C の間で  $\text{Al}_2\text{O}_3$  のそれとは異つた増加をすることによつて  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  の溫度上昇が  $\text{Al}_2\text{O}_3$  に遅れるため、示差熱曲線が水平軸よりも下方に偏位するもの基と考えることが出来る。 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  のキュリー點經過直後に曲線が或點迄急上昇することはキュリー點に於て  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  の物理的性質が變化するためと考えることも可能であるが、この點に關する基礎資料を得ることは出来なかつた。又第1表によつては 550°C 附近に  $C_p$  の變化は認められないが、示差熱曲線の結果からこの溫度附近に於て他の何らかの物理的性質の變化が生じていることが推定される。チタン鐵鑛に於ては 510°C から 900°C にわたつて示差熱曲線に發熱のピークが認められた。石英では非常に明瞭な示差熱曲線の吸熱ピークが 573°C に現われ從來しばしば基本物質として測定された結果とよく一致し、他の試料のピークの大きさの程度を判斷する上に極めて有効である。

第2圖に示した磁選精鑛の示差熱曲線はいづれもほぼ同様の形狀をなし、330°C 及び 700°C 附近に磁鐵鑛と同様の發熱ピークが見られる。第2の發熱は 500°C 附近から認められ 580°C を越えてから急激に上昇し略々 700°C でいづれも最高を示している。磁選精鑛に於ては一般に第1及び第2の發熱ピークは共に磁鐵鑛のそれ等よりも低温側に現われているが、これは第1圖に見られる様にチタン鐵鑛の發熱ピークが磁鐵鑛の第2の發熱ピークよりも低温側に現われていることから、精鑛中に固溶しているチタン鐵鑛の影響によるものと考えられる。

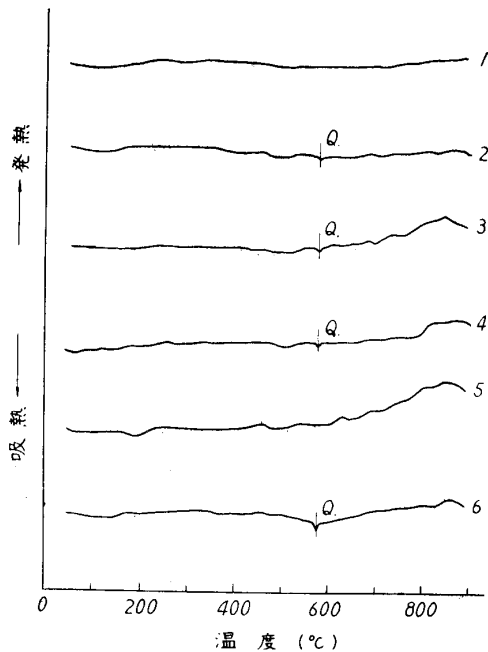


第2圖 磁選精鑛の示差熱曲線

1: 三 澤 2: 淋 代 3: 新 地  
4: 高千穂 5: 小 高 6: 吹 浦

12) National Research Council of the U.S.A.: Intern. Critical Tables of Numerical Data, Physics, Chemistry and Technology. 5 (1929), 97.

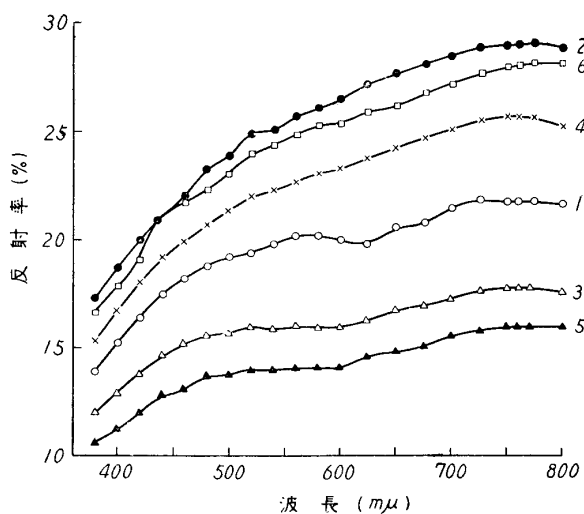
第3圖は磁選尾鑛の示差熱曲線を示す。これらの曲線には三澤及び小高を除けば石英の573°Cの變態點のピークが認められ、そのピークの高さは吹浦が最も大きく、高千穂、新地及び淋代は略々同程度である。磁選尾鑛中にチタン鐵鑛が  $\text{TiO}_2$  分析品位にして多いものでは20%近く含まれておることは後述する如くであるが、このチタン鐵鑛の酸化によるとみなされる發熱反應が600°C 附近から現われ、850°C 附近で最高に達している。その反應の大きさは小高、新地、高千穂の順序であり、これは化學分析による T. Fe 或は  $\text{TiO}_2$  品位の順位と一致している。然し發熱が最高に達する温度は純度の高いチタン鐵鑛に比べて 150~200°C 程度高く、酸化され難いものと考えられるが、その原因が尾鑛中のチタン鐵鑛自體の性質によるものか或は他の影響によるものかについては未だ不明である。



第3圖 磁選尾鑛の示差熱曲線  
1~6: 第2圖参照

### 5. 分光反射率測定

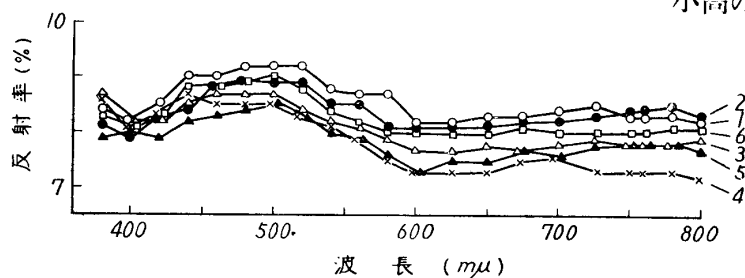
第4圖は沖積砂鐵原鑛の分光反射率を波長20~25m $\mu$ 毎に測定した結果を示す。反射率は淋代、吹浦、高千穂、三澤、新地、小高の順に高く、三澤を除くT. Fe 品位の低いもの程高い。又各鑛石共短波長側に於て低く、長波長側では次第に高くなるが 750m $\mu$  附近で略々一定値に達し、それ以上では多少低くなる傾向を有する。



第4圖 原鑛の分光反射率曲線  
1~6: 第2圖参照

第5圖は磁選精鑛の反射率を示す。反射率曲線には波長による大きな變化はなく、その値はいづれも非常に低く、磁鐵鑛<sup>3)</sup>とチタン鐵鑛<sup>3)</sup>のその間にあり、曲線の形は磁鐵鑛のそれに類似し、特に三澤のそれは全く一致している。

第6圖は磁選尾鑛の反射率を示す。曲線は3つの群に別れ、反射率の高いものから三澤、淋代、吹浦の群、中間の高千穂、次いで新地、小高の群の順序になっている。この3つの群



第5圖 磁選精鑛の分光反射率曲線  
1~6: 第2圖参照

の間では夫々 T. Fe 品位に 10% 程度宛の差があり、原鑛の場合と同様に反射率の高いものは T. Fe 品位が低くなっている。

上記沖積砂鐵の原鑛、磁選精鑛及び磁選尾鑛の分光反射率の値から求めた C.I.E. の3色記法による3刺激値<sup>12)</sup> 3色係数及び明度、並びに

單色記法<sup>13)</sup> による主宰波長及び刺激純度を第2表に示した。但し主宰波長及び刺激純度の値は

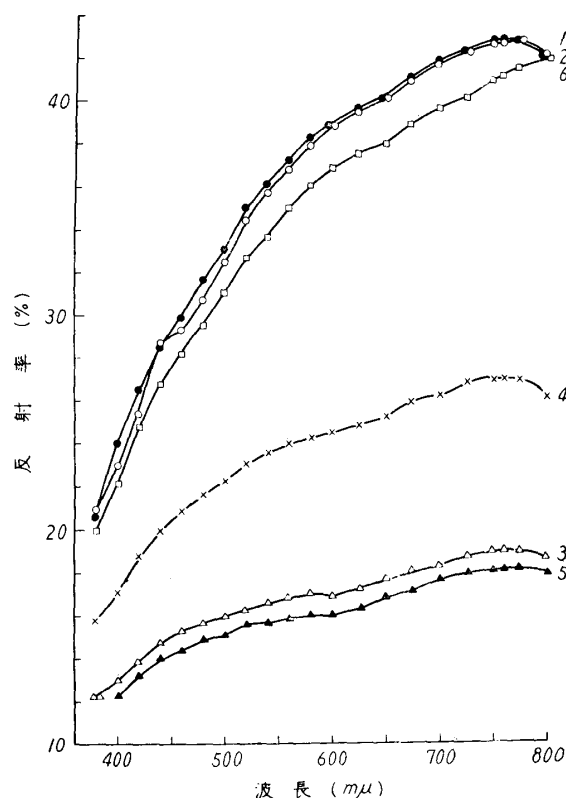
12) 株式会社日立製作所の御好意により3色計數計算器によつて求めた。

13) 東 堯: 色. (1947), 5, 11.

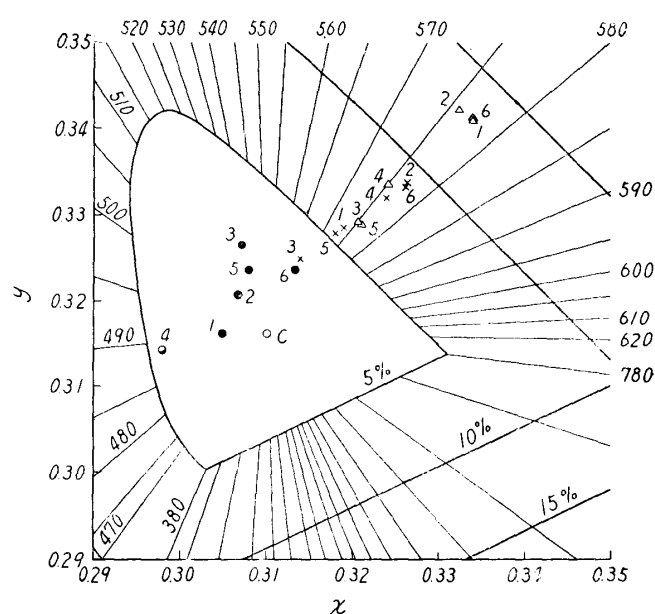
第7圖に示す色度圖から圖式解法によつて求めた。主宰波長の値は夫々原鑛では565~580, 精鑛では485~570, 尾鑛では575~580 $m\mu$ の間にあり, 原鑛の色度點は色度圖上で一直線に配列していることは興味深い。

第2表 東北産沖積砂鐵の色度及び明度

產物	產地	3 刺 戟 値			3 色 係 數 及 び 明 度			主宰波長 $\lambda_d (m\mu)$	刺戟純度 $p_e(\%)$
		X	Y	Z	x	y	Y(%)		
原鑛	三淋新澤 高小地 吹高千 浦	19.5	20.1	21.6	0.319	0.328	20.1	573	5.8
		25.1	25.6	26.1	0.327	0.334	25.6	577	9.4
		15.9	16.4	18.3	0.314	0.324	16.4	567	3.4
		22.3	22.9	23.7	0.324	0.332	22.9	576	8.1
		14.1	14.6	15.8	0.317	0.328	14.6	572	5.2
		24.3	24.8	25.4	0.326	0.333	24.8	577	8.9
磁選精鑛	三淋新澤 高小地 吹高千 浦	8.8	9.1	10.9	0.306	0.316	9.1	491	1.9
		8.5	8.9	10.3	0.307	0.322	8.9	509	1.1
		8.0	8.5	9.5	0.308	0.327	8.5	534	2.3
		7.9	8.3	10.3	0.298	0.313	8.3	489	4.6
		7.8	8.2	9.4	0.307	0.323	8.2	534	1.6
		8.5	8.7	9.8	0.315	0.322	8.7	568	3.1
磁選尾鑛	三淋新澤 高小地 吹高千 浦	35.5	36.2	34.5	0.334	0.341	36.2	577	13.3
		35.6	36.6	34.8	0.333	0.342	36.6	576	13.3
		16.5	16.9	18.0	0.321	0.329	16.9	575	6.5
		23.1	23.7	24.3	0.325	0.333	23.7	575	8.5
		15.6	16.0	17.0	0.321	0.329	16.0	575	6.5
		33.7	34.4	32.8	0.334	0.341	34.4	577	13.3



第6圖 磁選尾鑛の分光反射率曲線  
1~6: 第2圖 參照



第7圖 東北産沖積砂鐵の C.I.E. 系色度圖

× 原鑛 • 精鑛 △ 尾鑛

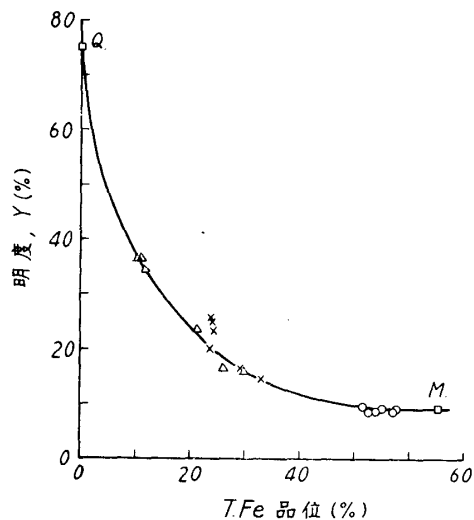
1~6: 第2圖 參照

又, 原鑛及び磁選尾鑛の分光反射率と T. Fe 品位の間には何らかの關連があるものと考えられる。

よつて原鑛, 精鑛及び尾鑛の T. Fe 品位と明度との關係を圖に畫いたところ, 第8圖に示す如く石英及び磁鐵鑛に相當する點を兩端とする曲線上に比較的規則正しく配列することが認められた。このことは第3報<sup>7)</sup>に於て淋代砂鐵鑛の磁選產物の T. Fe 品位と比重との關係が同じく石英と磁鐵鑛に相當する點を結ぶ直線で示されたことと考え合せて興味深いものがある。

## 6. X線廻折測定

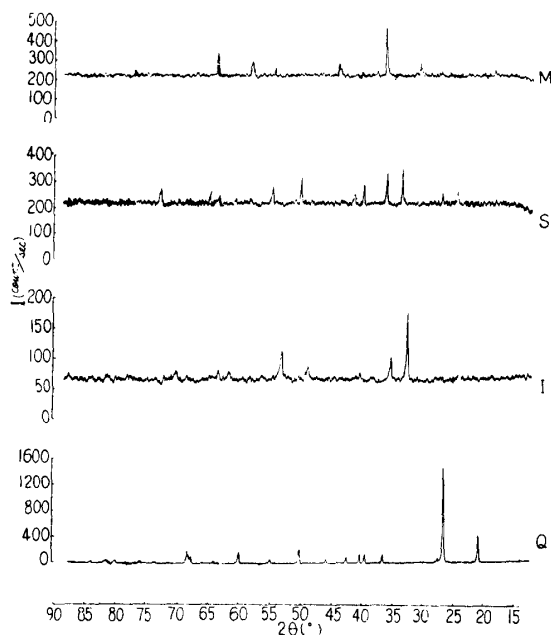
第9~11圖は参考試料として使用した磁鐵鑛, 鏡鐵鑛, チタン鐵鑛及び石英並びに東北産沖積砂鐵の磁選精鑛及び磁選尾鑛の Norelco による X 線廻折圖<sup>14)</sup> を示す. 第3~5表は此等の圖の主なピークに對する面間隔  $d(\text{\AA})$  とそのピークの強さ  $I(\text{count/sec})$  を示す.



第8圖 東北産沖積砂鐵の鐵品位と明度の關係

Q: quartz M: magnetite

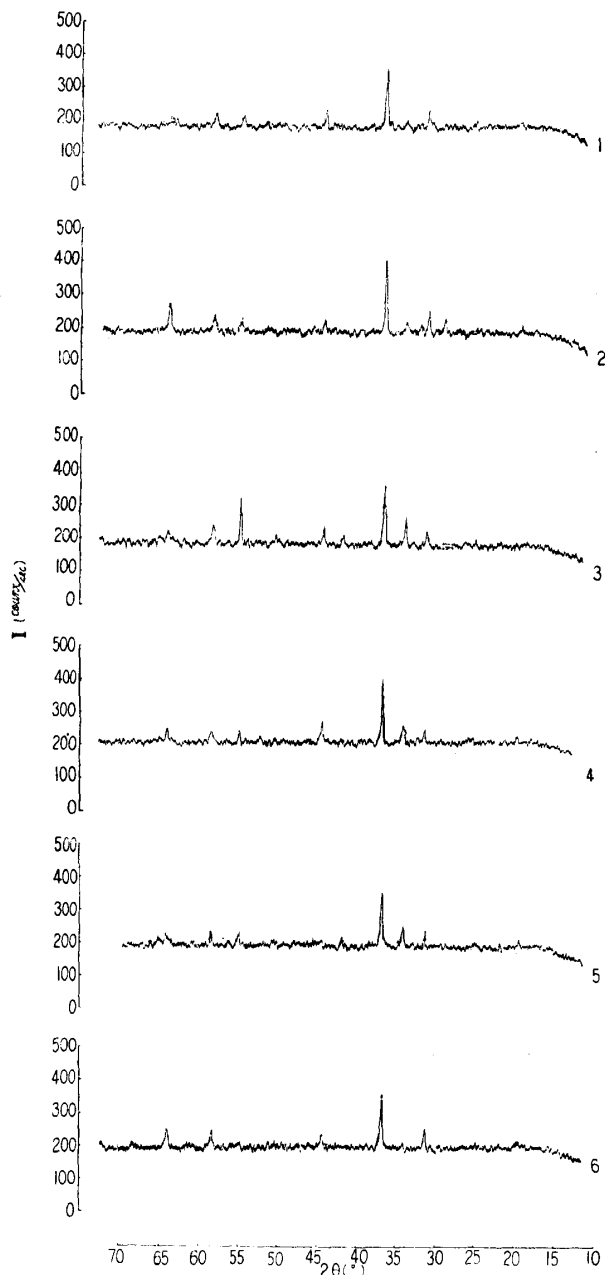
x: 原鑛 o: 精鑛 ^: 尾鑛



第9圖 参考試料の X 線粉末廻折圖

M: magnetite S: specularite

I: ilmenite Q: quartz



第10圖 磁選精鑛の X 線粉末廻折圖

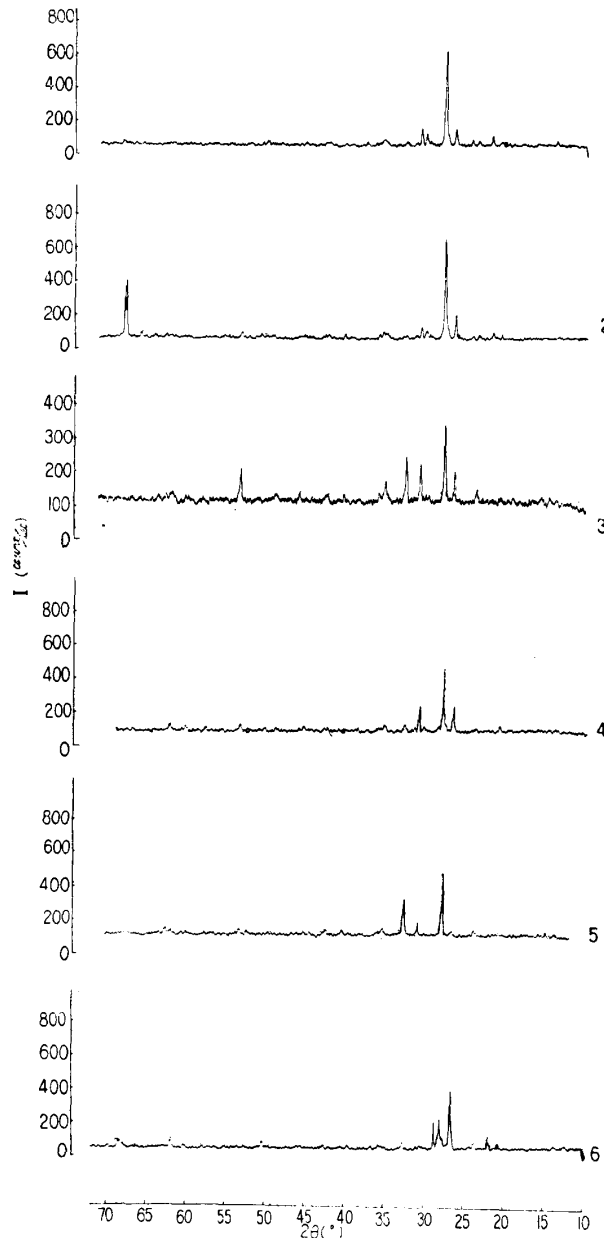
1~6: 第2圖 参照

第3表に示した磁鐵鑛, 鏡鐵鑛, チタン鐵鑛及び石英の面間隔  $d$  は何れも久保及び加藤<sup>15)</sup> の與えた値によく一致し, その差は  $\pm 0.01\text{\AA}$  以下であり, これ等の試料は結晶構造上略々純粹なものであることが認められた. 但し鏡鐵鑛では石英の場合に見られる  $3.34\text{\AA}$  のピークが  $1/30$  程度の強さで現われて居り, これは同試料塊鑛を粗碎しピンセットによつて選別した際, 多少の石英を片刃として混入したことによるものと考えられる.

14) 石原産業株式會社の御好意により, 同社四日市工場技術部研究課で作製されたものである.

15) 久保輝一郎, 加藤誠軌: X 線廻折による化學分析. (1955), 278, 280, 284, 291.

第 4 表に示す磁選精鑛では磁鐵鑛の各ピークがよく現われており、チタン鐵鑛の  $d=1.73\text{\AA}$  及び  $2.75\text{\AA}$  の各ピークに相當すると考えられるピークが  $d=1.71\sim 1.72\text{\AA}$  及び  $2.72\sim 2.73\text{\AA}$  に認められ、いづれも  $0.01\sim 0.02\text{\AA}$  づゝチタン鐵鑛の  $d$  よりも小さい方にずれている。然しこの  $1.71\sim 1.72\text{\AA}$  及び  $2.72\sim 2.73\text{\AA}$  のピークは  $\text{TiO}_2$  分析品位の高いものに於て強く現われており、精鑛中



第11圖 磁選尾鑛の X 線粉末廻折圖

1~6: 第 2 圖 參 照

第 3 表 參考試料の X 線粉末廻折線

Magnetite		Specularite		Ilmenite		Quartz	
$d$ ( $\text{\AA}$ )	$I$ (count/sec)	$d$ ( $\text{\AA}$ )	$I$ (count/sec)	$d$ ( $\text{\AA}$ )	$I$ (count/sec)	$d$ ( $\text{\AA}$ )	$I$ (count/sec)
4.85	35					4.25	417
		3.68	57	3.72	28	3.34	1,487
		3.34	49			3.23	75
2.96	74			2.75	119		
2.53	250	2.70	137	2.54	43		
		2.51	125			2.45	134
2.42	37	2.29	80			2.28	138
		2.20	51	2.23	14	2.23	106
2.10	25					2.13	83
		1.84	108	1.87	24	1.98	56
		1.69	72	1.73	50	1.82	215
1.62	72	1.60	25			1.67	60
1.48	101	1.48	43	1.50	16	1.54	167
		1.45	52	1.47	17		
						1.381	111
						1.374	173
						1.370	84
		1.31	59	1.34	16		

にはチタン鐵鑛或は之に類似した成分が存在することが想像される。本報では X 線廻折法による上記の測定結果から鑛物成分の定量を行うことは尙早であるが、新地、高千穂及び小高の精鑛中には相當量のチタン鐵鑛或は類

似成分が含まれていることは指摘出来るであらう。

第 5 表に示す磁選尾鑛では石英に見られる  $d=3.34\text{\AA}$  のピークが明瞭に認められ、その強さは石英の夫に對し吹浦が約  $1/3$  の 494 counts/sec で最も大きく、順次に高千穂、淋代、三澤及び新地が  $1/10$  或はそれ以下の 160~90 counts/sec であり、小高ではピークは認められるが  $1/50$  程度の 32 counts/sec に過ぎない。  $\text{TiO}_2$  品位が比較的高い小高、新地及び高千穂ではチタン鐵鑛に相當すると考えられるピークが精鑛の場合と同様に  $0.01\sim 0.02\text{\AA}$  づゝ  $d$  の小さい側にずれて現われ、その他に微弱ではあるが磁鐵鑛或は赤鐵鑛に相當すると考えられるピークも認められ、又石英以外の脈石によると推測される  $3.17\sim 3.18\text{\AA}$ ,  $1.39\text{\AA}$  (淋代),  $3.10\text{\AA}$  (吹浦) 等のピークが認め



られるが、これらの点については今後顕微鏡鑑定と相俟つて研究を進める所存である。

第4表 磁選精鑛のX線粉末廻折線

三 澤		淋 代		新 地		高 千 穂		小 高		吹 浦	
$d$ (Å)	$I$ ( $\frac{\text{count}}{\text{sec}}$ )	$d$ (Å)	$I$ ( $\frac{\text{count}}{\text{sec}}$ )	$d$ (Å)	$I$ ( $\frac{\text{count}}{\text{sec}}$ )	$d$ (Å)	$I$ ( $\frac{\text{count}}{\text{sec}}$ )	$d$ (Å)	$I$ ( $\frac{\text{count}}{\text{sec}}$ )	$d$ (Å)	$I$ ( $\frac{\text{count}}{\text{sec}}$ )
4.85	24	4.85	32			4.82	34	4.85	36		
3.71	30			3.71	31						
		3.18	52								
2.97	56	2.97	71	2.96	52	2.97	48	2.97	54	2.97	60
2.72	27	2.72	39	2.73	103	2.72	64	2.72	67		
2.54	187	2.54	214	2.53	187	2.54	206	2.54	168	2.53	163
				2.22	39						
2.10	56	2.10	44	2.10	61	2.10	74			2.10	47
		2.04	27								
				1.80	36						
1.71	39	1.71	49	1.71	144	1.71	45	1.72	48		
1.62	48	1.62	56	1.62	62	1.62	44	1.62	52	1.62	61
1.50	30			1.50	30						
1.48	37	1.49	89	1.48	47	1.48	52	1.48	46	1.48	65
				1.46	31	1.46	30	1.46	37		
				1.28	31						

第5表 磁選尾鑛のX線粉末廻折線

三 澤		淋 代		新 地		高 千 穂		小 高		吹 浦	
$d$ (Å)	$I$ ( $\frac{\text{count}}{\text{sec}}$ )	$d$ (Å)	$I$ ( $\frac{\text{count}}{\text{sec}}$ )	$d$ (Å)	$I$ ( $\frac{\text{count}}{\text{sec}}$ )	$d$ (Å)	$I$ ( $\frac{\text{count}}{\text{sec}}$ )	$d$ (Å)	$I$ ( $\frac{\text{count}}{\text{sec}}$ )	$d$ (Å)	$I$ ( $\frac{\text{count}}{\text{sec}}$ )
4.25	25	4.25	29			4.25	36	4.27	32	4.23	83
4.02	61	4.04	36							4.04	81
3.74	30	3.74	26	3.72	43			3.71	38	3.74	43
3.34	101	3.34	143	3.34	93	3.34	160	3.34	32	3.34	494
3.22	65	3.22	58	3.23	29	3.22	45			3.22	68
3.18	568	3.17	560	3.18	230	3.18	398	3.18	375	3.17	181
						3.13	35				
										3.10	166
2.94	74	2.94	48			2.94	35				
2.88	105	2.88	70	2.88	114	2.88	155	2.88	84		
				2.73	137	2.73	41	2.73	224	2.73	44
		2.55	36								
				2.54	65	2.54	43	2.54	48		
2.51	35	2.51	43	2.52	29	2.51	24	2.49	28	2.51	27
								2.23	37		
								2.13	40		
		1.78	39							1.81	42
				1.72	98	1.72	38	1.75	36		
						1.54	35	1.72	44		
						1.50	43				
		1.42	41					1.48	46		
		1.39	336								
										1.37	53

## 7. 検 鏡 分 析

示差熱分析及びX線廻折測定の結果は上述の如くであるが、更に顕微鏡観察による構成鑛物の鑑定及びその量的関係の測定を行つた。本測定に於て認められた主要構成鑛物及びその共生関係は従来認められている本邦産含チタン砂鐵鑛の構成鑛物及びその結晶學的共生関係<sup>7)</sup>に類似したものであり、その詳細な記載は省略する。

第6～8表は磁選精鑛、磁選尾鑛沈鑛及び浮鑛の主要構成鑛物の容積百分率を示す。表中の結合

第6表 磁選精鑛の構成鑛物容積百分率

鑛物及び其の共成關係	三 澤				淋 代				新 地			
	遊離 粒子	結合 粒子	合計	遊離度	遊離 粒子	結合 粒子	合計	遊離度	遊離 粒子	結合 粒子	合計	遊離度
Magnetite*	67.5	10.7	78.2	86.3	74.0	7.0	81.0	91.4	79.9	2.8	82.7	96.6
Maghemite/magnetite†	0.5	0	0.5	100	2.6	0	2.6	100	0	0	0	—
Hematite/magnetite	0	0	0	—	0.9	0	0.9	100	6.8	0	6.8	100
Maghemite	0	0	0	—	0.6	0	0.6	100	0	0	0	—
Hematite	1.5	0	1.5	100	2.4	0	2.4	100	0.3	0	0.3	100
Ilmenite‡	3.7	1.5	5.2	70.8	0.2	0.3	0.5	40.5	9.0	0.1	9.1	98.6
Magnetite/ilmenite	0	0	0	—	0	0	0	—	0	0	0	—
Gangue	6.7	7.9	14.6	46.0	6.0	6.0	12.0	50.0	0.5	0.6	1.1	43.6
合 計	79.9	20.1	100	79.9	86.7	13.3	100	86.7	96.5	3.5	100	96.5

鑛物及び其の共成關係	高 千 穂				小 高				吹 浦			
	遊離 粒子	結合 粒子	合計	遊離度	遊離 粒子	結合 粒子	合計	遊離度	遊離 粒子	結合 粒子	合計	遊離度
Magnetite*	84.0	1.9	85.9	97.8	79.9	5.7	85.6	93.4	83.3	5.7	89.0	93.6
Maghemite/magnetite†	0	0	0	—	0.6	0	0.6	100	0	0	0	—
Hematite/magnetite	2.7	0	2.7	100	6.7	0	6.7	100	3.0	0.4	3.4	89.4
Maghemite	0	0	0	—	0	0	0	—	0	0	0	—
Hematite	0.3	0	0.3	100	2.1	0	2.1	100	2.8	0	2.8	100
Ilmenite‡	7.5	0	7.5	100	1.9	0	1.9	100	1.4	0	1.4	99.3
Magnetite/ilmenite	0	0	0	—	0	0	0	—	1.9	0	1.9	97.9
Gangue	0.3	3.3	3.6	8.7	0.9	2.2	3.1	28.0	1.2	0.3	1.5	80.3
合 計	94.8	5.2	100	94.8	92.1	7.9	100	92.1	93.6	6.4	100	93.6

\*  $\text{TiO}_2$  が 10% 程度以下固溶した顯微鏡的に均質な magnetite

† 結晶學的共生關係は溶質/溶媒の形で表わす

‡  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  が 6% 程度以下固溶した顯微鏡的に均質な ilmenite

第7表 磁選尾鑛浮沈試験沈鑛の構成鑛物容積百分率

鑛物及び其の共成關係	三 澤				淋 代				新 地			
	遊離 粒子	結合 粒子	合計	遊離度	遊離 粒子	結合 粒子	合計	遊離度	遊離 粒子	結合 粒子	合計	遊離度
Magnetite*	2.2	0	2.2	100	0	0	0	—	0	0	0	—
Ilmenite†	6.2	0.3	6.5	95.3	14.8	0.4	15.2	97.2	51.4	2.6	54.0	95.2
Hematite‡	4.0	0	4.0	100	8.1	0	8.1	100	5.0	0	5.0	100
Ilmenite/hematite‡	0.6	0	0.6	100	0	0	0	—	0	0	0	—
Rutile	0	0	0	—	0	0	0	—	1.0	0	1.0	100
Gangue	83.6	3.1	86.7	96.5	75.7	1.0	76.7	98.7	38.3	1.7	40.0	95.7
合 計	96.6	3.4	100	96.6	98.6	1.4	100	98.6	95.7	4.3	100	95.7

鑛物及び其の共成關係	高 千 穂				小 高				吹 浦			
	遊離 粒子	結合 粒子	合計	遊離度	遊離 粒子	結合 粒子	合計	遊離度	遊離 粒子	結合 粒子	合計	遊離度
Magnetite*	0.2	0	0.2	100	0	0	0	—	0	0	0	—
Ilmenite†	17.9	0	17.9	100	41.1	0.4	41.5	99.1	23.2	0.4	23.6	98.1
Hematite‡	2.2	0	2.2	100	1.9	0	1.9	100	10.1	0.6	10.7	94.4
Ilmenite/hematite‡	1.0	0	1.0	100	0	0	0	—	0	0	0	—
Rutile	0	0	0	—	0	0	0	—	0	1.0	1.0	0
Gangue	77.9	0.8	78.7	99.0	55.1	1.5	56.6	97.4	63.4	1.3	64.7	98.0
合 計	99.2	0.8	100	99.2	98.1	1.9	100	98.1	96.7	3.3	100	96.7

\*  $\text{TiO}_2$  が 10% 程度以下固溶した顯微鏡的に均質な magnetite†  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  が 6% 程度以下固溶した顯微鏡的に均質な ilmenite‡  $\text{TiO}_2$  が 10% 程度以下固溶した顯微鏡的に均質な hematite

粒子は有用鑛物と脈石鑛物とが片双狀に結合したもの、遊離度は「遊離粒子(%) / (遊離粒子(%) + 結合粒子(%))」×100(%) であり、容積百分率が0.1% 以下の鑛物は省略した。

磁選精鑛中の磁鐵鑛の量は78~89%であるが、遊離度は86%以上であつて大部分が單體の粒子

第8表 磁選尾鑛浮沈試験浮鑛の構成鑛物容積百分率

鑛物及び其の共成關係	三 澤				淋 代				新 地			
	遊離 粒子	結合 粒子	合計	遊離度	遊離 粒子	結合 粒子	合計	遊離度	遊離 粒子	結合 粒子	合計	遊離度
Ilmenite* Gangue	0.2 96.1	0 3.7	0.2 99.8	100 96.3	0 86.2	0.1 13.7	0.1 99.9	0 86.3	2.4 97.6	0 0	2.4 97.6	100 100
合 計	96.3	3.7	100	96.3	86.2	13.8	100	86.2	100	0	100	100

鑛物及び其の共成關係	高 千 穂				小 高				吹 浦			
	遊離 粒子	結合 粒子	合計	遊離度	遊離 粒子	結合 粒子	合計	遊離度	遊離 粒子	結合 粒子	合計	遊離度
Ilmenite* Gangue	1.8 96.7	0.3 1.2	2.1 97.9	84.2 98.8	0.8 99.2	0 0	0.8 99.2	100 100	0 98.0	0.3 1.7	0.3 99.7	0 98.3
合 計	98.5	1.5	100	98.5	100	0	100	100	98.0	2.0	100	98.0

\*  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  が6% 程度以下固溶した顯微鏡的に均質な ilmenite

である。チタン鐵鑛はどの鑛石の場合にも認められ、その量は淋代の0.5%から新地の9.1%迄あるが、チタン鐵鑛含量の少い淋代以外は磁鐵鑛と同様にかなり高い遊離度を示している。然しこのチタン鐵鑛の含量は各鑛石共  $\text{TiO}_2$  の分析品位から推定される値よりも過少であり、一方精鑛中の磁鐵鑛は鏡下で均一組織をなすことが認められ、精鑛中の  $\text{TiO}_2$  は一部は單體或は片双狀のチタン鐵鑛として存在するが、他の大部分はチタン鐵鑛或は類似の形として磁鐵鑛中に固溶しているものと考えられ、この部分からの物理的な選鑛法による  $\text{TiO}_2$  の回収は極めて困難なものと云えるであろう。精鑛中に存在するチタン鐵鑛は純粹なものは少く  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  を6% 程度以下固溶した顯微鏡的に均質なチタン鐵鑛<sup>7)</sup> であることが鏡下に於て参考試料との比較によつて推定される。精鑛中の脈石の量は淋代及び三澤が比較的によく、12~15%を占め、他は1~4%程度であるが、此等の脈石の遊離度は概して低く、脈石の大部分はその中に片双として存在している磁鐵鑛の磁氣吸引力によつて磁着されたものと考えられる。精鑛中の脈石含量の多い三澤及び淋代に於ては、粉碎による遊離度の向上、或は分離磁場の強さの低減による片双の切捨て等の手段によつて脈石の除去を計る必要があるが、磁選成績に對する粉碎の影響については既に淋代砂鐵<sup>8), 16)</sup> について報告した如く過粉碎は却つて有害である。猶吹浦の精鑛中には表記の鑛物の他に0.02%程度の金紅石が微細粒子の片双として存在することが認められた。

磁選尾鑛を比重2.82で浮沈分離した沈鑛では脈石が40~87%を占め、比重2.8以上の部分にはまだ多量の脈石が存在することが認められた。然し脈石の遊離度は95.7%以上の高率であつて更に高い比重で分離すれば有用鑛物と脈石鑛物とを有効に分離することが可能と考えられる。有用鑛物では精鑛の場合と同様に  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  が固溶したチタン鐵鑛が最も多く、新地、小高及び吹浦のチタン鐵鑛中には赤鐵鑛の離溶組織も認められ、その量は小高、吹浦、新地の順に多い。チタン鐵鑛の次には  $\text{TiO}_2$  が10%程度以下固溶した顯微鏡的に均質な赤鐵鑛が多いが、チタン鐵鑛及び赤鐵鑛共に94%以上の遊離度を示し、此等沖積砂鐵は無粉碎の狀態に於ても比較的よく遊離していることが判明した。原鑛の  $\text{TiO}_2/\text{T. Fe}$  値が小さい三澤、淋代及び吹浦の鑛石では尾鑛中の赤鐵鑛の量はチタン鐵鑛の量に比肩するため、高チタン精鑛を得るには、更にチタン鐵鑛と赤鐵鑛を分離せねばならず、原鑛の  $\text{TiO}_2/\text{T. Fe}$  値が大きく、尾鑛中の赤鐵鑛の量が少い新地、高千穂、及び小高の鑛石に比べて選鑛上不利である。

磁選尾鑛中の比重 2.82以下の部分では、不透明鑛物としてはチタン鐵鑛が僅かに認められるのみである。尙三澤、高千穂及び小高の浮鑛中には褐鐵鑛と思われるものが多少認められたが、透過光による鑑定を行つてないため本報では脈石として計算した。

沖積砂鐵には磁選によつて  $\text{TiO}_2$  が精鑛中へ濃縮される型と尾鑛中に濃縮される型とがあることは既に報告したが、<sup>1)</sup> 磁選精鑛の顯微鏡觀察の結果、此等精鑛の間には本質的な差違は認められず、むしろこの分類を左右するものは原鑛中の  $\text{TiO}_2$  品位とチタン鐵鑛の磁鐵鑛への固溶性にあるものと考えられる。即ち原鑛の  $\text{TiO}_2/\text{T. Fe}$  の値が小さい場合には原鑛中の  $\text{TiO}_2$  の大部分が磁鐵鑛中に固溶し、遊離のチタン鐵鑛粒子が少いため、 $\text{TiO}_2$  の大部分は磁選によつて鐵鑛中へ濃縮されるが、原鑛の  $\text{TiO}_2/\text{T. Fe}$  の値が大きい場合には  $\text{TiO}_2$  の一部が磁鐵鑛中に固溶しても尙充分多量のチタン鐵鑛が遊離粒子として存在し、又、磁選の際一部の  $\text{TiO}_2$  が磁鐵鑛と共に磁着されても、チタン鐵鑛粒子として尾鑛中へ入るものが大半を占め、結局  $\text{TiO}_2$  が尾鑛中へ濃縮されるものと考えられる。この考察は原鑛の  $\text{TiO}_2/\text{T. Fe}$  の値が大きい新地、高千穂、小高では  $\text{TiO}_2$  の大部分が尾鑛中へ濃縮されており、且磁選精鑛の  $\text{TiO}_2$  品位が概して比較的均一であることからみても妥當であろう。

## 8. 總 括

沖積砂鐵の選鑛性に關連する 2・3 の鑛物學的性質を知るため、東北地方の三澤、淋代、新地、高千穂、小高及び吹浦の 6 鑛山産砂鐵の原鑛、磁選産物並びに數種の參考試料について示差熱分析、分光反射率測定、X 線廻折測定及び檢鏡分析を行い、これらの結果と前報に得られた選鑛性との關係につき検討した。

本研究によつて得られた主なる點を要約すれば、

(1) 磁鐵鑛、鏡鐵鑛、チタン鐵鑛、及び石英の示差熱分析を行い、鏡鐵鑛では熱容量の變化が示差熱曲線に及ぼす影響を明らかにした。

(2) 磁選精鑛の示差熱曲線はいづれも略々同様の形をなし、約  $330^\circ\text{C}$  を頂點とする  $200\sim 380^\circ\text{C}$  間の小さな發熱反應及び  $500^\circ\text{C}$  附近から始り  $700^\circ\text{C}$  附近で最高に達する大きな發熱反應が認められたが、自形の磁鐵鑛の示差熱曲線とは多少形を異にした。

(3) 磁選尾鑛中のチタン鐵鑛の酸化による發熱反應は高品位のチタン鐵鑛のそれよりも高温側に現われているが、その原因がチタン鐵鑛そのものの性質によるものか或は他の影響によるものかは未だ明らかでない。

(4) 沖積砂鐵の  $\text{T. Fe}$  品位と明度との間には石英及び磁鐵鑛に相當する點を兩端とする曲線によつて表わされる相關々係が存在する。

(5) 示差熱分析及び X 線廻折測定によれば磁選尾鑛中の石英含量は吹浦が最も多く、その他のものでは比較的少なく、特に小高では極く微量である。

(6) X 線廻折測定及び顯微鏡觀察によれば、沖積砂鐵中のチタン鐵鑛は純粹なものは少く、何れも多少の  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  を固溶しており、磁選精鑛中のチタン鐵鑛の容積百分率は  $\text{TiO}_2$  の化學分析値の數分の 1 に過ぎず、精鑛中に存在する  $\text{TiO}_2$  の大部分は磁鐵鑛に固溶した状態で存在するものと考えられ、物理的選鑛法によつて精鑛中の  $\text{TiO}_2$  含量を更に低下させることは極めて困難とみなされる。

(7) 磁選尾鑛中の有用鑛物の大部分はチタン鐵鑛及び赤鐵鑛であるが、これら有用鑛物の遊離度は極めて高く、脈石との分離は比較的容易なものと考えられる。然し、原鑛の  $\text{TiO}_2$  品位の低い鑛石に於ては磁選尾鑛中の赤鐵鑛の量はチタン鐵鑛の量に比肩するため、脈石の除去の他、チタン鐵鑛と赤鐵鑛を分離しなければ、高チタン精鑛を得ることは不可能であろう。

(8) 原鑛の磁選によつて  $\text{TiO}_2$  が精鑛中へ濃縮される場合と尾鑛中へ濃縮される場合とがあることは、磁鐵鑛が  $\text{TiO}_2$  を固溶することによるものであり、磁選精鑛の  $\text{TiO}_2$  品位は原鑛の  $\text{TiO}_2$  品位に無關係に略々一定であることから磁選尾鑛からチタン精鑛を得る場合、その品位と實收率

は原鑛の  $\text{TiO}_2/\text{T.Fe}$  の値により左右され, 原鑛の  $\text{TiO}_2/\text{T.Fe}$  値の大きいもの程, 高品位及び高實收率が得られる.

本研究を行うに當り選鑛製鍊研究所長小野健二教授は絶えざる御援助を賜り, 山崎太郎助教授は御助言を賜り, 南部松夫助教授は試料を賜り, 岡田廣吉理學士並びに鈴木揖子理學士は御援助を賜つた.

石原産業株式會社常務取締役東條卓三氏, 同常務取締役四日市工場長杉山周三氏, 同四日市工場技術部長本庄武重氏, 同技術部研究課長益川三良氏はX線廻折圖の作製に御援助御協力を賜つた.

株式會社日立製作所多賀工場計器検査係水野上惇氏, 同仙臺營業所商品金屬課結城 修氏は御援助を賜つた.

茲に記して深甚の謝意を表する.